

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-013007

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

C09D183/04
B32B 9/00
B32B 27/00
C09D 5/00
C09D183/02
C09D183/12

(21)Application number : 2001-198365

(71)Applicant : NIPPON UNICAR CO LTD
YUGAKI YOSHIKAZU
KOEI SHIKO:KK

(22)Date of filing : 29.06.2001

(72)Inventor : SHOJI HIROAKI
YUGAKI YOSHIKAZU
TAKAYA ATSUSHI

(54) COATING COMPOSITION AND BUILDING MATERIAL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition excellent in adhesiveness to a base material and preservation stability at normal temperature and excellent in bringing the surface of the base material to be antifouling and self cleaning and provide a building material on which a coating film is formed with the coating composition.

SOLUTION: This coating composition is prepared by blending 25-150 pts.wt. photocatalytic titanium oxide to 100 pts.wt. binder obtained by reacting colloidal silica and a mixture selected from two or more species of alkoxysilanes with a tetraalkoxysilane. The building material is provided by forming the coating film with the coating composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The constituent for coatings characterized by making it come to blend photocatalyst titanium oxide (E) with the silicone system binder (D) which the tetra-alkoxysilane (C) indicated to be the mixture (B) which consists of two or more sorts of the alkoxysilane indicated to be colloidal silica (A) by the following general formula (1) by the following general formula (2) is made to react, and is obtained.

$\text{SiR1}_n(\text{OR2})_{4-n}$ (1)

R1 expresses among [type the alkyl group of the carbon numbers 1-8 permuted by the alkyl group, the vinyl group, the phenyl group or the amino group, the meta-chestnut ROKISHI radical, glycidoxy radical, or amino alkylamino radical of carbon numbers 1-8, R2 expresses the alkyl group of the carbon numbers 1-8 permuted by the alkyl group of carbon numbers 1-8, or the alkoxy group of carbon numbers 1-8, and n expresses the integer of 1-3.]

$\text{Si}(\text{OR2})_4$ (2)

R2 expresses among [type the alkyl group of the carbon numbers 1-8 permuted by the alkyl group of carbon numbers 1-8, or the alkoxy group of carbon numbers 1-8.]

[Claim 2] The constituent for coatings according to claim 1 with which the alkoxysilane whose R1 in a general formula (1) is gamma-glycidoxy propyl group is characterized by being contained 20 to 80% of the weight in mixture (B).

[Claim 3] The constituent for coatings according to claim 1 or 2 with which photocatalyst titanium oxide (E) is characterized by being anatase mold titanium oxide.

[Claim 4] The content of each component in a silicone system binder (D) is a constituent for coatings according to claim 1 to 3 characterized by the tetra-alkoxysilane (C) the mixture (B) which consists of two or more sorts of the alkoxysilane colloidal silica (A) is indicated to be by the general formula (1) ten to 40% of the weight is indicated to be by 35 - 75 % of the weight and the general formula (2) being 10 - 30 % of the weight.

[Claim 5] The loadings of photocatalyst titanium oxide (E) are a constituent for coatings according to claim 1 to 4 characterized by being the 25 - 150 weight section to the silicone system (binder D) 100 weight section.

[Claim 6] Furthermore, the constituent for coatings according to claim 1 to 5 characterized by making it come to blend sodium dihydrogen phosphate and 2 hydrate (F) 0.05 - 5 weight sections.

[Claim 7] Furthermore, the constituent for coatings according to claim 1 to 6 characterized by making it come to blend the polydyorganosiloxane-polyoxyalkylene copolymer (G) 0.05 of weight average molecular weight 300-300,000 - 25 weight sections.

[Claim 8] Building materials which the paint film by the constituent for coatings according to claim 1 to 7 makes it come to form.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the building materials which the constituent for coatings which was excellent in an adhesive property with an inorganic base material and the preservation stability in ordinary temperature, and was further excellent in the antifouling property of the front face of an inorganic base material and self-cleaning nature in more detail, and the paint film of that make it come to form about the building materials which come to use the constituent for coatings, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In current, life related materials, the sheathing material in construction, road relation materials, etc., exhaust gas besides the dust in atmospheric air and dust, the tar of tobacco, and adhesion of dirt according to generating of mold and an alga further are regarded as questionable. For example, if it results in the sheathing material in construction, the damage of being polluted in one - two years after construction is increasing with change of an architectural style or a housing environment. Then, the use of a coating ingredient which decomposes a dirt component and is semipermanently defanged with light energy as an antifouling cure of the pollutant diversified in this way and which carried out photocatalyst titanium oxide content came to be proposed. For example, the photocatalyst coating material with which the preservation stability in ordinary temperature is acquired is proposed by adding a little silane compound to the sol of a metaled oxide and/or a hydroxide, the powder of a photocatalyst, or a sol. (JP,9-310039,A)

However, the photocatalyst coating material by the above-mentioned approach had the fault with indispensable adhesive strength with an inorganic base material preparing a glue line weakly. On the other hand, at least one sort and photocatalyst titanium oxide which are chosen from silicic-acid alkali and the group of colloidal silica, and the coating constituent excellent in the adhesive property with the inorganic base material which comes to blend a silane compound with a list are proposed. (JP,2000-212473,A)

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention relates to the building materials which the constituent for coatings which was excellent in an adhesive property with an inorganic base material and the preservation stability in ordinary temperature, and was further excellent in the antifouling property of the front face of an inorganic base material and self-cleaning nature in more detail, and the paint film of that make it come to form about the building materials which come to use the constituent for coatings, and it.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] In current, life related materials, the sheathing material in construction, road relation materials, etc., exhaust gas besides the dust in atmospheric air and dust, the tar of tobacco, and adhesion of dirt according to generating of mold and an alga further are regarded as questionable. For example, if it results in the sheathing material in construction, the damage of being polluted in one - two years after construction is increasing with change of an architectural style or a housing environment. Then, the use of a coating ingredient which decomposes a dirt component and is semipermanently defanged with light energy as an antifouling cure of the pollutant diversified in this way and which carried out photocatalyst titanium oxide content came to be proposed. For example, the photocatalyst coating material with which the preservation stability in ordinary temperature is acquired is proposed by adding a little silane compound to the sol of a metaled oxide and/or a hydroxide, the powder of a photocatalyst, or a sol. (JP,9-310039,A)

However, the photocatalyst coating material by the above-mentioned approach had the fault with indispensable adhesive strength with an inorganic base material preparing a glue line weakly.

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

=====

EFFECT OF THE INVENTION

=====

[Effect of the Invention] The building materials with which the paint film by the constituent for coatings and this constituent which were excellent in an adhesive property with a base material and the preservation stability in ordinary temperature according to this invention, and were further excellent in the antifouling property of the front face of a base material and self-cleaning nature was formed can be offered.

=====

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it a technical problem to offer the building materials which the paint film by the constituent for coatings which was excellent in an adhesive property with an inorganic base material and the preservation stability in ordinary temperature, and was further excellent in the antifouling property of the front face of an inorganic base material and self-cleaning nature, and this constituent makes it come to form in view of the above-mentioned trouble.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] When this invention persons manufactured the constituent for coatings which makes it come as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem to blend photocatalyst titanium oxide with colloidal silica, the mixture chosen from two or more sorts of specific alkoxysilane, and the silicone system binder which specific tetra-alkoxysilane is made to react and is obtained, they came to complete a header and this invention for giving a result with good building materials using it as a paint film.

[0005]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Although this invention is concretely explained using an example and the example of a comparison below, this invention is not limited to this. The evaluation approach used in the example and the example of a comparison followed the following approach.

[0032] 1) Spray painting was carried out so that it might become the thickness of 30 micrometers to a tile piece front face after storage for 90 days in the ordinary temperature immediately after adjusting an adhesive property and the constituent for preservation stability coatings, and desiccation hardening was carried out for five days in ordinary temperature. The storage back was evaluated for immediately after adjustment by the adhesive property and ordinary temperature as preservation stability for 90 days about the exfoliation degree by the adhesive tape in the acquired paint film side.

O : with no change of a paint film condition.

O : a paint film separates slightly.

** : A paint film separates in part.

x : Omission of a paint film are remarkable.

[0033] 2) Spray painting of the constituent for antifouling property coatings was carried out so that it might become the thickness of 30 micrometers to a mortar piece front face, and desiccation hardening was carried out for five days in ordinary temperature. To three places of the acquired paint film side, the disappearance degree when leaving it for one month on the outdoors was visually observed after applying a methylene-blue reagent as a dirt reference material.

O : it has disappeared 100%.

O : remain slightly.

** : Remain in part.

x : Remain more than one half.

[0034] 3) Spray painting of the constituent for self-cleaning nature coatings was carried out so that it might become the thickness of 30 micrometers to a mortar piece front face, and desiccation hardening was carried out for five days in ordinary temperature. The methylene-blue reagent was applied to three places of the acquired paint film side as a dirt reference material, and the disappearance degree when irradiating the BLB lamp of ultraviolet-rays on-the-strength 3 mW/cm² for 24 hours was observed visually. The valuation basis is equivalent to antifouling property evaluation.

[0035]

(A) - (7)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-13007

(P 2 0 0 3 - 1 3 0 0 7 A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C09D183/04		C09D183/04	4F100
B32B 9/00		B32B 9/00	A 4J038
27/00	101	27/00	101
C09D 5/00		C09D 5/00	Z
183/02		183/02	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-198365 (P 2001-198365)

(22) 出願日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(71) 出願人 000230331

日本ユニカー株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

(71) 出願人 591062537

遊垣 義和

東京都目黒区祐天寺2丁目16番7号

(71) 出願人 598092317

株式会社▲高▼栄紙工

摂津市鳥飼中3丁目4-32

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング用組成物及びそれを用いてなる建材

(57) 【要約】

【課題】 基材との接着性、及び常温での保存安定性に優れ、さらには基材の表面の防汚性、セルフクリーニング性に優れたコーティング用組成物、該組成物による塗膜が形成された建材の提供。

【解決手段】 コロイダルシリカ、アルコキシシラン類の2種以上から選ばれた混合物、及びテトラアルコキシシランを反応させてなるバインダー100重量部に対し、光触媒酸化チタン25～150重量部を配合させてなるコーティング用組成物、該組成物による塗膜が形成された建材にて提供。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コロイダルシリカ(A)と、下記の一般式(1)で示されるアルコキシシラン類の2種以上からなる混合物(B)と、下記の一般式(2)で示されるテトラアルコキシシラン(C)とを反応させて得られるシリコーン系バインダー(D)に、光触媒酸化チタン

(E)を配合させてなることを特徴とするコーティング用組成物。



【式中、R¹は炭素数1～8のアルキル基、ビニル基、フェニル基、またはアミノ基、メタクリロキシ基、グリシドキシ基若しくはアミノアルキルアミノ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、R²は炭素数1～8のアルキル基または炭素数1～8のアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、nは1～3の整数を表す。】



【式中、R²は炭素数1～8のアルキル基または炭素数1～8のアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表す。】

【請求項2】 一般式(1)中のR¹がγ-グリシドキシプロピル基であるアルコキシシラン類が、混合物

(B)の中に20～80重量%含まれることを特徴とする請求項1に記載のコーティング用組成物。

【請求項3】 光触媒酸化チタン(E)が、アナターゼ型酸化チタンであることを特徴とする請求項1又は2に記載のコーティング用組成物。

【請求項4】 シリコーン系バインダー(D)における各成分の含有量は、コロイダルシリカ(A)が10～40重量%、一般式(1)で示されるアルコキシシラン類の2種以上からなる混合物(B)が35～75重量%、及び一般式(2)で示されるテトラアルコキシシラン(C)が10～30重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のコーティング用組成物。

【請求項5】 光触媒酸化チタン(E)の配合量は、シリコーン系バインダー(D)100重量部に対して、25～150重量部であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のコーティング用組成物。

【請求項6】 更に、リン酸2水素ナトリウム・2水和物(F)0.05～5重量部を配合させてなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のコーティング用組成物。

【請求項7】 更に、重量平均分子量300～300,000のポリジオルガノシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体(G)0.05～25重量部を配合させてなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のコーティング用組成物。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載のコーティング用組成物による塗膜が形成させてなる建材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コーティング用組成物及びそれを用いてなる建材に関し、さらに詳しくは、無機基材との接着性、及び常温での保存安定性に優れ、さらには無機基材の表面の防汚性、セルフクリーニング性に優れたコーティング用組成物及びその塗膜が形成させてなる建材に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、生活関連資材、建築内外装材、道路関係資材等においては、大気中の塵、埃のほか、排気ガス、タバコのヤニ、さらには黴・藻の発生による汚れの付着が問題視されている。例えば建築内外装材に至っては建築様式や住宅環境の変化に伴い、建築後1～2年で汚染される等の被害が増大している。そこで、このように多様化した汚染物質の防汚対策として、光エネルギーにより半永久的に汚れ成分を分解、無害化する光触媒酸化チタン含有したコーティング材料の利用が提案されるようになった。例えば、金属の酸化物、及び/または水酸化物のゾルと光触媒の粉末またはゾルに対し、少量のシラン化合物を添加することにより常温での保存安定性が得られる光触媒コーティング材が提案されている。

(特開平9-310039号公報)

しかしながら、上記方法による光触媒コーティング材は、無機基材との接着力が弱く接着層を設けることが必須である欠点を有していた。一方、ケイ酸アルカリ、及びコロイダルシリカの群から選ばれる少なくとも1種、光触媒酸化チタン、並びにシラン化合物を配合してなる無機基材との接着性に優れたコーティング組成物が提案されている。(特開2000-212473号公報)

しかしながら、上記方法によるコーティング組成物は、常温保存中にシラン化合物のゲル化が起こるなど保存安定性については十分とはいえなかった。さらに繊維状の光触媒酸化チタンが必須であるなど極めて限定されるものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点に鑑み、無機基材との接着性、及び常温での保存安定性に優れ、さらには無機基材の表面の防汚性、セルフクリーニング性に優れたコーティング用組成物、および該組成物による塗膜が形成させてなる建材を提供することを課題とする。

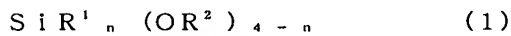
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、コロイダルシリカ、特定のアルコキシシラン類の2種以上から選ばれた混合物、及び特定のテトラアルコキシシランを反応させて得られるシリコーン系バインダーに、光触媒酸化チタンを配合させてなるコーティング用組成物を製造したところ、それを塗膜として用いた建材が良好な結果を与えることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】すなわち、本発明の第1の発明によれば、コロイダルシリカ(A)と、下記的一般式(1)で示されるアルコキシシラン類の2種以上からなる混合物

(B)と、下記的一般式(2)で示されるテトラアルコキシシラン(C)とを反応させて得られるシリコーン系バインダー(D)に対し、光触媒酸化チタン(E)を配合させてなることを特徴とするコーティング用組成物が提供される。

【0006】



〔式中、R¹は炭素数1～8のアルキル基、ビニル基、フェニル基、またはアミノ基、メタクリロキシ基、グリシドキシ基若しくはアミノアルキルアミノ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、R²は炭素数1～8のアルキル基または炭素数1～8のアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、nは1～3の整数を表す。〕

【0007】



〔式中、R²は炭素数1～8のアルキル基または炭素数1～8のアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表す。〕

【0008】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、一般式(1)中のR¹がγ-グリシドキシプロピル基であるアルコキシシラン類が、混合物(B)の中に20～80重量%含まれることを特徴とするコーティング用組成物が提供される。

【0009】また、本発明の第3の発明によれば、第1又は2のいずれかの発明において、光触媒酸化チタン(D)がアナターゼ型酸化チタンであることを特徴とするコーティング用組成物が提供される。

【0010】また、本発明の第4の発明によれば、第1～3のいずれかの発明において、シリコーン系バインダー(D)における各成分の含有量は、コロイダルシリカ(A)が10～40重量%、一般式(1)で示されるアルコキシシラン類の2種以上からなる混合物(B)が35～75重量%、及び一般式(2)で示されるテトラアルコキシシラン(C)が10～30重量%であることを特徴とするコーティング用組成物が提供される。

【0011】また、本発明の第5の発明によれば、第1～4のいずれかの発明において、光触媒酸化チタン(E)の配合量は、シリコーン系バインダー(D)100重量部に対して、25～150重量部であることを特徴とするコーティング用組成物が提供される。

【0012】また、本発明の第6の発明によれば、第1～5のいずれかの発明において、更に、リン酸2水素ナトリウム・2水和物(E)0.05～5重量部を配合させてなることを特徴とするコーティング用組成物が提供される。

【0013】また、本発明の第7の発明によれば、第1

～6のいずれかの発明において、更に、重量平均分子量300～300,000のポリジオルガノシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体(F)0.05～25重量部を配合させてなることを特徴とするコーティング用組成物が提供される。

【0014】また、本発明の第8の発明によれば、第1～7のいずれかの発明に記載のコーティング用組成物による塗膜が形成させてなる建材が提供される。

【0015】

10 【発明の実施の態様】以下、本発明のコーティング用組成物及びその塗膜が形成させてなる建材について、各項目毎に、詳細に説明する。

【0016】1. コロイダルシリカ(A)

本発明において用いられるコロイダルシリカ(A)とは、通常分散液として用いられ、シリカ含有量15～45重量%の水系コロイド状分散液、オルガノシリカゾルを例示できる。例えば、市販品としてスノーテックス(日産化学製)、ルドックス(デュボン製)、ナルコアグ(ナショナルアルミネート製)、サイトロン(モンサント・ケミカル製)等があげられるがこれに限定されるものではない。

【0017】2. アルコキシシラン類の2種以上から選ばれた混合物(B)

本発明において用いられるアルコキシシラン類の2種以上から選ばれた混合物(B)とは、下記的一般式(1)のアルコキシシラン2種以上から選ばれた混合物が示される。

【0018】



30 式中、R¹は炭素数1～8のアルキル基、ビニル基、フェニル基、またはアミノアルキル基、メタクリロキシアルキル基、グリシドキシアルキル基、ポリオキシアルキレン基若しくはポリオキシアルキレンアルキル基を表し、R²は炭素数1～8のアルキル基または炭素数1～8のアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、nは1～3の整数を表す。

【0019】例えば、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシブ

50

ロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルフェニルジエトキシシラン、2-アミノ-1-メチルエチルトリエトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ブチル- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリイソブトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリイソブトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジイソブトキシシラン、メチルエチルイソプロポキシシラン、メチルエチルイソブトキシシラン等から選択される2種以上の混合物が挙げられる。また、これらのアルコキシシランが加水分解して脱水縮合した加水分解生成物も使用可能である。

【0020】なお、アルコキシシランが1種類ではコーティング用組成物における保存安定性が得られないので好ましくない。また、これら混合物のうち一般式(1)中のR¹が γ -グリシドキシプロピル基であるアルコキシシラン類が20~80重量%、好ましくは30~70重量%であることがコーティング用組成物における接着性、保存安定性、並びに防汚性、セルフクリーニング性に優れるので望ましい。

【0021】3. テトラアルコキシシラン(C)

本発明において用いられるテトラアルコキシシラン

(C)とは、下記的一般式(2)で表されるものである。

【0022】

$Si(OR^2)_4$ (2)

式中、R²は炭素数1~8のアルキル基または炭素数1~8のアルコキシ基で置換された炭素数1~8のアルキル基を表す。例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトライソブトキシシラン等が挙げられる。

【0023】4. シリコン系バインダー(D)

本発明において用いられるシリコン系バインダー

(D)とは、光触媒酸化チタン(E)をその中に分散させ、基材の表面に塗布・乾燥され、光触媒酸化チタン

(E)を結合し且つ基材表面に防汚性、セルフクリーニング性に優れたコーティング膜を形成するものであり、コロイダルシリカ(A)が10~40重量%、一般式

(1)で示されるアルコキシシラン類の2種以上からなる混合物(B)が35~75重量%、及び一般式(2)で示されるテトラアルコキシシラン(C)が10~30重量%である各成分を水、エタノール、メタノール、イ

ソプロピルアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、アセトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチルグリコール類、ブチルグリコール類などの溶媒中で温度0~80℃、1~36時間攪拌し、反応させることで製造されたものである。コロイダルシリカ(A)が10重量%未満ではコーティング用組成物において常温での保存安定性に劣り、40重量%を超えると塗膜が脆く、基材との接着性に劣るので好ましくない。また、アルコキシシラン類の2種以上から選ばれた混合物(B)が35重量%未満ではコーティング用組成物において常温での保存安定性に劣り、75重量%を超えると塗膜が脆く、基材との接着性に劣るので好ましくない。さらに、テトラアルコキシシラン(C)が10重量%未満ではコーティング用組成物において常温での保存安定性に劣り、30重量%を超えると塗膜が脆く、基材との接着性に劣るので好ましくない。

【0024】5. 光触媒酸化チタン(E)

本発明において用いられる光触媒酸化チタン(E)とは、低エネルギー光で光触媒機能を発現する酸化チタンであり、これを前記無機系バインダーに分散混合させることにより、得られるコーティング用組成物においてすぐれた防汚性が付与される。具体的にはアナターゼ型、ルチル型の結晶性酸化チタンをいい、光触媒活性が強いアナターゼ型の純度99%以上の高純度酸化チタン微粒子が好ましく、特に粒径10 μ m以下、比表面積200g/m²以上のグレードの酸化チタンがより好ましい。かかる光触媒酸化チタン(D)は、微粒子の状態でもよいし、予め水又はイソプロパノール、エタノール等の親水性溶媒に分散させたチタニアソルや酸化チタンの前駆体であるアルコキシチタンなども同様に用いることができる。なお、本発明においては、酸化チタン以外の光触媒、たとえば酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステン、酸化鉄などの光触媒性半導体を酸化チタンと併用することができる。また、酸化チタンの光触媒機能を増強する目的で、パラジウム、バナジウムなどの金属や金属化合物を添加してもよい。

【0025】6. リン酸2水素ナトリウム・2水和物(F)

本発明において更に、リン酸2水素ナトリウム・2水和物(F)を添加するとpHを緩衝化し、コーティング用組成物の保存安定性を向上するとともに塗膜の接着性、汚染性、セルフクリーニング性が改良される。さらにはコンクリート等の無機基材に用いると基材の酸性化を抑制する働きもある。本発明において用いられるリン酸2水素ナトリウム・2水和物(F)はコーティング組成物100重量部に対し0.01~5重量部であることが好ましい。

【0026】7. ポリジオルガノシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体(G)

本発明のコーティング用組成物に対して重量平均分子量

300~300,000のポリジオルガノポリオキシアリキレン共重合体(G)を添加すると、塗膜の光沢が優れ、空気中の塵埃が塗膜面に付着しにくくなり、塗膜の防汚性、セルフクリーニング性が改良される。また基材に対する濡れ性が改良される。本発明においてポリジオルガノシロキサン-ポリオキシアリキレン共重合体(G)は公知の任意のものを用いることができ、例えば、市販品として日本ユニカー(株)L-7600、L-720、L-7001、L-7002、L-77、L-7604、Y-7006、FZ-2105、FZ-2118、FZ-2120、FZ-2161、FZ-2162、FZ-2163、FZ-2164、FZ-2166などが挙げられる。なお、重量平均分子量の測定条件については以下に示す。

【0027】重量平均分子量

装置：GPC測定システム(日本分光株式会社製)

カラム：昭和電工株式会社製Shodex-803L

検出器：屈折率(RI)検出器RL540R(GLサイエンス株式会社製)

検量線：ポリスチレン換算(分子量 $1.2 \times 10^3 \sim 2.75 \times 10^6$)

移動層：クロロホルム(40℃、1.0ml/分)

試料：0.3重量%、100 μ l注入

【0028】8. その他の配合成分

本発明のコーティング用組成物にポリジオルガノシロキサンのエマルジョンを添加すると、塗膜に平滑性を与え、レベリング性を向上させる効果がある。ポリジオルガノシロキサンとしてはジメチルポリシロキサン、フェニル変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、カルボン酸変性ポリシロキサン、シラノール変性ポリシロキサン、ビニル変性ポリシロキサンなどが挙げられるが特に限定されない。これらのエマルジョンは、例えばジメチルポリシロキサンにポリオキシエチレン-ノニルフェニルエーテルと水を添加し、ホモミキサーで乳化して作る事ができる。また、本発明のコーティング用組成物に、水溶性メラミン樹脂や水溶性アクリル樹脂の水溶性樹脂を添加しても良い。これらの添加により、硬く均一な被膜が形成しやすい。さらに、本発明のコーティング用組成物に通常用いられる顔料、染料、帯電防止剤、架橋剤、防曇剤、粘度調整剤、分散助剤、界面活性剤、造核剤、滑剤、金属粉末、酸化防止剤、紫外線防止剤などを必要に応じて添加しても良い。

【0029】次に製造方法について詳細に説明する。

9. コーティング用組成物の製造方法

本発明のコーティング用組成物は上記バインダー100重量部に対し光触媒酸化チタン(E)25~150重量部を分散、混合することで製造される。コーティング用組成物において優れた防汚性、セルフクリーニング性を得るには光触媒酸化チタン(E)25~150重量部が

好ましく、40~150部がより好ましく用いられる。また、コーティング用組成物における分散性や経済性を向上する目的で、無機系バインダー100部に対して水0~300重量部が好ましく、0~200重量部がより好ましく用いられる。さらに防汚方法、該防汚方法により防汚性を付与された建材について詳細に説明する。

【0030】10. 建材

本発明における建材とは無機基材に本発明のコーティング用組成物を塗布し、乾燥硬化することで表面に防汚性、セルフクリーニング性、耐擦傷性をもつ塗膜が形成された建材を表す。無機基材としては石綿セメント板、バーライト保温板、ALC板、GPC板等のセメント板、無機繊維を主成分とした硬質無機板、無機繊維クロスなどを挙げる事ができる。有機基材、金属基材、セラミック基材などにも本発明のコーティング用組成物を塗布し、乾燥硬化することで表面に防汚性、セルフクリーニング性、耐擦傷性をもつ塗膜を形成させることができる。

【0031】

【実施例】以下実施例、比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例、比較例において用いた評価方法は次の方法に従った。

【0032】1) 接着性、及び保存安定性

コーティング用組成物を調整直後、及び常温で90日間保管後、タイルピース表面へ厚み30 μ mになるようスプレー塗装し、常温で5日間乾燥硬化させた。得られた塗膜面における粘着テープによる剥離度合いについて調整直後を接着性、常温で90日間保管後を保存安定性として評価した。

◎：塗膜状態の変化なし。

○：僅かに塗膜が剥がれる。

△：一部塗膜が剥がれる。

×：塗膜の脱落が著しい。

【0033】2) 防汚性

コーティング用組成物をモルタルピース表面へ厚み30 μ mになるようスプレー塗装し、常温で5日間乾燥硬化させた。得られた塗膜面の3箇所に、汚れ基準物質としてメチレンブルー試薬を塗布後、1ヶ月間屋外に放置したときの消失度合いを目視で観察した。

◎：100%消失している。

○：僅かに残っている。

△：一部残っている。

×：半分以上残っている。

【0034】3) セルフクリーニング性

コーティング用組成物をモルタルピース表面へ厚み30 μ mになるようスプレー塗装し、常温で5日間乾燥硬化させた。得られた塗膜面の3箇所に、汚れ基準物質としてメチレンブルー試薬を塗布し、紫外線強度3mW/cm²のBLBランプを24時間照射したときの消失度合

いを目視で観察した。評価基準は防汚性評価と同等である。

【0035】実施例1

コロイダルシリカ（製品名：スノーテックスO、日産化学（株）製）25重量%、メチルトリメトキシシラン

（製品名：A-163、日本ユニカー（株）製）25重量%、フェニルトリメトキシシラン（製品名：A-153、日本ユニカー（株））35重量%、テトラエトキシシラン（多摩化学（株）製）15重量%を蒸留水の存在下、液温25℃、20分間攪拌混合した後、真空吸引により脱アルコールを行ない、得られたバインダー100重量部とルチル型光触媒酸化チタン（製品名：SR-97、石原テクノ（株）製）100重量部を水200重量部に分散・混合することでコーティング用組成物を得た。得られたコーティング用組成物については上述した評価方法に基づき試験片を作成し、保存安定性、接着性、並びに防汚性、セルフクリーニング性の評価を行った。結果を表1に示す。表1より明らかなように本発明のコーティング用組成物は、接着性、保存安定性において良好であった。また、防汚性、セルフクリーニング性で若干の改善が見られた。

【0036】実施例2

実施例1のルチル型光触媒酸化チタンの部分をアナターゼ型光触媒酸化チタン（製品名：ST-21、石原テクノ（株）製）に替えて用いる以外は実施例1と同様にして試験片を作成し、評価を行った。結果を表1に示す。表1より明らかなように本発明のコーティング用組成物は接着性、保存安定性、並びに防汚性、セルフクリーニング性において良好であった。

【0037】実施例3

実施例2のバインダー100重量部に対し、アナターゼ型光触媒酸化チタン100重量部、リン酸水素ナトリウム・2水和物（和光純薬（株）製）2重量部を水200重量部に分散・混合することで得られるコーティング用組成物を用いる以外は実施例1と同様にして試験片を作成し、評価を行った。結果を表1に示す。表1より明らかなように本発明のコーティング用組成物は、接着性、保存安定性、並びに防汚性、セルフクリーニング性において良好であった。

【0038】実施例4

実施例2のメチルトリメトキシシランの配合を40重量%、フェニルトリメトキシシランの部分をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（製品名：A-187、日本ユニカー（株）製）20重量%に替えて用いる以外は実施例2と同様にして試験片を作成し、評価を行

った。結果を表1に示す。表1より明らかなように本発明のコーティング用組成物は、優れた接着性、保存安定性を示した。また、防汚性、セルフクリーニング性も良好であった。

【0039】実施例5

実施例4のメチルトリメトキシシランの配合を25重量%、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの配合を35重量%に替えて用いる以外は実施例4と同様にして試験片を作成し、評価を行った。結果を表1に示す。表1より明らかなように本発明のコーティング用組成物は、優れた接着性、保存安定性、並びに防汚性、セルフクリーニング性を示した。

【0040】実施例6

実施例5のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランをγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン（製品名：AZ-6173、日本ユニカー（株）製）35重量%に替えて用いる以外は実施例5と同様にして試験片を作成し、評価を行った。結果を表1に示す。表1より明らかなように本発明のコーティング用組成物は、優れた接着性、保存安定性、並びに防汚性、セルフクリーニング性を示した。

【0041】実施例7

実施例6のγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランの配合を25重量%、メチルトリメトキシシランの配合を20重量%に替えて、さらにγ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン（製品名：AZ-6137、日本ユニカー（株）製）15重量%を加えて用いる以外は実施例6と同様にして試験片を作成し、評価を行った。結果を表1に示す。表1より明らかなように本発明のコーティング用組成物は、優れた接着性、保存安定性、並びに防汚性、セルフクリーニング性と示した。

【0042】実施例8

実施例7のアナターゼ型光触媒酸化チタンの配合を50重量部に替えて、さらにポリジオルガノシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体（製品名：L-7604、日本ユニカー（株）製、重量平均分子量3,200）5重量部を加えて用いる以外は実施例7と同様にして試験片を作成し、評価を行った。結果を表1に示す。表1より明らかなように本発明のコーティング用組成物は、優れた接着性、保存安定性、並びに防汚性、セルフクリーニング性を示した。

【0043】

【表1】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
			25	25	25	25	25	25	25	25
バインダー	コイダルシリカ	wt%	—	—	—	20	35	—	—	—
	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	wt%	—	—	—	—	—	35	25	25
	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	wt%	—	—	—	—	—	—	15	15
	メチルトリメトキシシラン	wt%	25	25	25	40	25	25	20	20
	フェルトリメトキシシラン	wt%	35	35	35	—	—	—	—	—
	テトラエトキシシラン	wt%	15	15	15	15	15	15	15	15
		重量部	100	100	100	100	100	100	100	100
	光触媒酸化チタン(アナーキ型)	重量部	—	100	100	100	100	100	100	50
	光触媒酸化チタン(ルル型)	重量部	100	—	—	—	—	—	—	—
	リン酸水素ナトリウム・2水和物	重量部	—	—	2	2	2	2	2	2
	ポリ(メタクリレート)共重合体	重量部	—	—	—	—	—	—	—	5
	水	重量部	200	200	200	200	200	200	200	200
	接着性		○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
	保存安定性		○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
	防汚性		△	○	○	○	◎	◎	◎	◎
	セルフクリーニング性		△	○	○	○	◎	◎	◎	◎

【0044】比較例1

コイダルシリカ35重量%、メチルトリメトキシシラン45重量%、テトラエトキシシラン20重量%を実施例1と同様の条件で反応させ、得られたバインダーを用いる以外は実施例2と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。表2より明らかなように得られたコーティング用組成物は、防汚性、セルフクリーニング性で若干の改善が見られたが、接着性、保存安定性において劣っていた。

【0045】比較例2

コイダルシリカ35重量%、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン45重量%、テトラエトキシシラン20重量%を実施例1と同様の条件で反応させ、得られたバインダーを用いる以外は実施例3と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。表2より明らかなように得られたコーティング用組成物は、防汚性、セルフクリーニング性で若干の改善が見られたが、接着性、保存安定性において劣っていた。

【0046】比較例3

コイダルシリカ45重量%、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン20重量%、メチルトリメトキシシラン20重量%、テトラエトキシシラン15重量%を実施例1と同様の条件で反応させ、得られたバインダーを用いる以外は実施例3と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。表2より明らかなように得られたコーティング用組成物は、保存安定性、防汚性、セルフクリーニング性で若干の改善が見られたが、接着性において劣っていた。

【0047】比較例4

コイダルシリカ5重量%、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン30重量%、メチルトリメトキシシラン35重量%、テトラエトキシシラン30重量%を実施例1と同様の条件で反応させ、得られたバインダーを

用いる以外は実施例3と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。表2より明らかなように得られたコーティング用組成物は、接着性、防汚性、セルフクリーニング性で若干の改善が見られたが、保存安定性において劣っていた。

【0048】比較例5

コイダルシリカ10重量%、メチルトリメトキシシラン35重量%、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン30重量%、テトラエトキシシラン35重量%を実施例1と同様の条件で反応させ、得られたバインダーを用いる以外は実施例3と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。表2より明らかなように得られたコーティング用組成物は、保存安定性、防汚性、セルフクリーニング性で若干の改善が見られたが、接着性において劣っていた。

【0049】比較例6

コイダルシリカ30重量%、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン35重量%、メチルトリメトキシシラン30重量%、テトラエトキシシラン5重量%を実施例1と同様の条件で反応させ、得られたバインダーを用いる以外は実施例3と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。表2より明らかなように得られたコーティング用組成物は、接着性、防汚性、セルフクリーニング性で若干の改善が見られたが、保存安定性において劣っていた。

【0050】比較例7

コイダルシリカ10重量%、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン45重量%、メチルトリメトキシシラン35重量%、テトラエトキシシラン10重量%を反応させ、得られたバインダーを用いる以外は実施例3と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。表2より明らかなように得られたコーティング用組成物は、保存安定性、防汚性、セルフクリーニング性で若干の改善

が見られたが、接着性において劣っていた。

【0051】比較例8

コロイダルシリカ40重量%、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン15重量%、メチルトリメトキシシラン15重量%、テトラエトキシシラン10重量%を実施例1と同様の条件で反応させ、得られたバインダーを用いる以外は実施例3と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。表2より明らかなように得られたコーティング用組成物は、保存安定性、防汚性、セルフクリーニング性で若干の改善が見られたが、接着性において劣っていた。

【0052】比較例9

メチルトリメトキシシラン75重量%、テトラエトキシシラン25重量%を実施例1と同様の条件で反応させ、得られたバインダーを用いる以外は実施例3と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。表2より明らかなように得られたコーティング用組成物は、保存安定性、接着性、防汚性、セルフクリーニング性の全てにおいて劣っていた。

【0053】

【表2】

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
バインダー	コロイダルシリカ	wt%	35	35	45	5	10	30	10	40	—
	γ-ケ^リシト^キシプロ^ロヒ^ルトリメトキシラン	wt%	—	45	20	30	35	35	45	15	—
	γ-ケ^リシト^キシプロ^ロヒ^ルトリメトキシラン	wt%	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	γ-ケ^リシト^キシプロ^ロヒ^ルメチルジ^メトキシラン	wt%	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	メチルトリメトキシラン	wt%	45	—	20	35	30	30	35	15	75
	テトラエトキシラン	wt%	20	20	15	30	35	5	10	30	25
		重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
光触媒酸化チタン(アナターゼ型)	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
光触媒酸化チタン(ルチル型)	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
リン酸水素ナトリウム・2水和物	重量部	—	2	2	2	2	2	2	2	2	
α^リシ^オルカ^ノシロキサン-α^リシキアルキル共重合体	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
水	重量部	200	200	200	200	200	200	200	200	200	
保存安定性			×	×	△	×	△	×	△	×	×
接着性			×	×	×	△	×	△	×	△	×
防汚性			△	△	△	△	△	△	△	△	×
セルフクリーニング性			△	△	△	△	△	△	△	△	×

【0054】

【発明の効果】本発明によれば基材との接着性、及び常温での保存安定性に優れ、さらには基材の表面の防汚

性、セルフクリーニング性に優れたコーティング用組成物、該組成物による塗膜が形成された建材を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 09 D 183/12

識別記号

F I

C 09 D 183/12

タームコード(参考)

(72)発明者 庄司 博昭
東京都品川区旗の台6丁目18番10号 B-201

(72)発明者 遊垣 義和
東京都目黒区祐天寺2丁目16番7号401

(72)発明者 高屋 温
大阪府高槻市松ヶ丘2丁目26番24号

Fターム(参考) 4F100 AA04B AA04H AA20B AA20H
AA21B AH06B AH06K AK52B
AK52H AK52K AT00A BA02
CA23B GB07 JK06 JL06
JL08B

4J038 DL021 DL031 DL051 DL081
DL111 DL121 DL152 HA216
HA426 HA446 MA14 NA05
NA11 NA12 NA26 PB05 PC02
PC03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.